FESTSCHRIFT

LUDWIG BOLTZMANN

GEWIDMET

ZUM SECHZIGSTEN GEBURTSTAGE

20. FEBRUAR 1904.

MIT EINEM PORTRÄT, 101 ABBILDUNGEN IM TEXT
UND 2 TAFELN.



LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
1904.

79. Über Unregelmäßigkeiten in der Verteilung von Gasmolekülen und deren Einfluß auf Entropie und Zustandsgleichung.

Von **Marian v. Smoluchowski** in Lemberg.

---

§ 1. Während in der Gastheorie den Abweichungen der einzelnen Molekulargeschwindigkeiten von dem Mittelwerte durch Berücksichtigung des Verteilungsgesetzes Rechnung getragen wird, setzt man in bezug auf örtliche Verteilung der Moleküle meistens Gleichförmigkeit voraus und unterschätzt dabei, wie mir scheint, mitunter den Einfluß der Ungleichmäßigkeiten in der örtlichen Anordnung. Zur näheren Untersuchung dieses Umstandes möchte ich im folgenden einige Anregung bringen.

Gehen wir von dem einfachsten Beispiele aus: Vorausgesetzt sei ein ideales Gas, also mit Molekülen, deren Wirkungssphäre im Vergleich zum mittleren Abstand verschwindend klein ist. Von dessen Volumen V denken wir uns einen Teil v ausgeschieden und fragen nach der Wahrscheinlichkeit, daß von den N Molekülen des Gases gerade die Anzahl n sich in v befindet. Da der Ort jedes Moleküls ein von den übrigen unabhängiges Ereignis darstellt, dessen Wahrscheinlichkeit v/V beträgt, so ist die Wahrscheinlichkeit für die Anwesenheit bestimmter n Moleküle in v, bestimmter $(N-n)$ in $(V-v)$ gegeben durch:

$$\left(\frac{v}{V}\right)^n \left(\frac{V-v}{V}\right)^{N-n}.$$

Weil uns aber die Individualität der n Moleküle gleichgültig ist, haben wir diesen Ausdruck noch mit der Anzahl der Kombinationen von N Elementen zur n^{ten} Klasse zu multiplizieren, das ist mit

$$\binom{N}{n} = \frac{N!}{n!\,(N-n)!}.$$

Für große Anzahlen der Moleküle kann man die Faktoriellen angenähert entwickeln gemäß:

$$n! = \sqrt{2\,n\,\pi}\,\left(\frac{n}{e}\right)^n$$

und erhält, wenn gleichzeitig v als kleiner Teil von V vorausgesetzt wird, als Wahrscheinlichkeitsquotient:

$$W = \frac{N!}{n!\,\overline{N-n}!}\left(\frac{v}{V}\right)^n\left(\frac{V-v}{V}\right)^{N-n} = \left(\frac{\nu}{n}\right)^n \frac{e^{n-\nu}}{\sqrt{2\,n\,\pi}}, \tag{1}$$

wo $\nu = N v / V$ die normale, d. i. bei gleichmäßiger Verteilung auf das Volumen v entfallende Anzahl bedeutet.

Wenn sich der Zustand nur wenig vom normalen entfernt, kann man $n = \nu(1 + \delta)$ setzen und $\log W$ nach Potenzen von δ entwickeln, was bei Voraussetzung, daß die Verdichtung δ zwar klein, aber immer noch groß sei im Verhältnis zum Werte $1/\nu$, als Wahrscheinlichkeit einer Verdichtung zwischen δ und $\delta + d\,\delta$ ergibt:

$$W(\delta, \delta + d\,\delta) = \sqrt{\frac{\nu}{2\,\pi}}\,e^{-\frac{\nu\,\delta^2}{2}}\,d\,\delta\,. \tag{2}$$

Letztere Beschränkung ist bei einigermaßen großen Zahlen für ν ganz bedeutungslos; sonst wäre der letztere Ausdruck noch durch $\sqrt{1+\delta}$ zu dividieren. Die Summierung über alle möglichen Werte der Abweichung, d. i. das Integral von (2) zwischen $-\infty$ und $+\infty$ ergibt natürlich: Eins.

Die durchschnittliche positive oder negative prozentuelle Abweichung von der normalen Dichte beträgt:

$$\sqrt{\frac{\nu}{2\,\pi}}\int\limits_0^\infty \delta\,e^{-\nu\frac{\delta^2}{2}}\,d\,\delta = \frac{1}{\sqrt{2\,\nu\,\pi}}\,. \tag{3}$$

Um eine Vorstellung von den tatsächlichen Verhältnissen zu gewinnen, nehmen wir mit O. E. Meyer die Anzahl der Moleküle für einen Kubikcentimeter Gas zu $\nu = 6\,.\,10^{19}$ an; dann wird die durchschnittliche Abweichung für 1 cm^3 nur $\frac{1}{2}10^{-10}$ der normalen Dichte betragen. Aber schon für mikroskopisch kleine Dimensionen wird sie merklich werden; das in einem Würfel von der kleinsten mikroskopisch auflösbaren Größe $[0.2\,\mu]^3$ befindliche Gas, welches immerhin noch 5.10^5 Mole-

küle enthält, muß schon Dichtigkeitsabweichungen von einem halben Promille aufweisen; und sie werden natürlich um so größer werden, je kleiner der betrachtete Raum v ist.

Mittels direkter optischer Interferenzmethoden ließe sich diese „schwarmartige Anordnung“ allerdings kaum nachweisen, denn die optische Länge eines Strahlenbündels von jenem Querschnitt würde selbst bei Durchlaufen der mittleren Höhe der Erdatmosphäre nur um einen geringen, dazu ungemein rasch wechselnden, Bruchteil einer Wellenlänge geändert werden.

§ 2. Bemerkenswert ist auch der Fall, daß der betrachtete Raum v so klein angenommen wird, daß man n nicht mehr als große Zahl ansehen darf (wohl aber N und $N-n$); dann muß man die Faktorielle $n!$ im Ausdruck (1) behalten und erhält so als Wahrscheinlichkeit des Vorkommens von n Molekülen innerhalb v:

$$\frac{\nu^n e^{-\nu}}{n!}.$$

Die Wahrscheinlichkeiten des Vorkommens von keinem, einem, zwei, drei etc. Molekülen sind also:

$$e^{-\nu}, \quad \nu e^{-\nu}, \quad \frac{\nu^2 e^{-\nu}}{2!}, \quad \frac{\nu^3 e^{-\nu}}{3!} \text{ etc.,} \tag{4}$$

deren Summe natürlich gleich Eins ist. Ist z. B. der Raum v so klein, daß ihm durchschnittlich nur ein Molekül zufällt, so ist die Wahrscheinlichkeit für Null und Eins gleich groß, nämlich $1/e$, aber natürlich können darin auch noch mehr Moleküle vorkommen.

Für noch kleinere Räume (also kleinere ν) nähert sich die Wahrscheinlichkeit, daß daselbst *nur* ein Molekül vorkommt dem Werte ν, d. i. der Wahrscheinlichkeit, daß *irgend ein* Molekül vorkommt, bleibt aber davon um Glieder höherer Ordnung verschieden.

Beiläufig sei noch erwähnt: Hat der Raum die Gestalt einer um ein Molekül als Mittelpunkt gelegten Kugel r, so ist der zweite jener Ausdrücke (4) zugleich die Wahrscheinlichkeit, daß außerdem noch ein zweites Molekül gleichzeitig darin vorhanden ist, also daß Konstellationen von zwei Molekülen vorkommen, welche einen kleineren Abstand haben als r. Daraus

kann man die Anzahl von Molekülpaaren erhalten, welche sich in einem Abstande zwischen r und $r + dr$ befinden, nämlich:

$$(5) \quad \frac{1}{2} N \frac{d(\nu e^{-\nu})}{d\nu} \frac{d\nu}{dr} dr = 2\pi r^2 \frac{N^2}{V}\left[1 - \frac{4\pi r^3 N}{3V}\right] e^{\frac{-4\pi r^3 N}{3V}} dr.$$

§ 3. Von einigem Interesse ist die Modifikation des üblichen Entropiebegriffes, welche durch die hier besprochene molekulare Struktur des Gases bedingt wird. Würden wir die „makroskopische" Entropieformel $S = R \log T^{3/2} - R \log \varrho$ (pro Masseneinheit) dazu benutzen, um die Gesamtentropie der Masseneinheit aus den Entropien der einzelnen Volumenteile zu berechnen (deren Größe wir zu $v = \nu V/N$ voraussetzen), so müßten wir berücksichtigen, daß die relative Anzahl solcher Volumenteile, wo die Dichte ϱ im Verhältnis $1 + \delta$ vergrößert oder verkleinert ist, durch Formel (1) bestimmt ist, somit:

$$S' = \int_{-\infty}^{+\infty} (1+\delta)\left[R \log T^{3/2} - R \log \varrho_0 - R \log(1+\delta)\right] \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}}\, e^{\frac{-\nu\delta^2}{2}} d\delta$$

$$= S_0 - R \int (1+\delta) \log(1+\delta) \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}}\, e^{\frac{-\nu\delta^2}{2}} d\delta,$$

somit angenähert:

$$= S_0 - R\left[\frac{1}{2\nu} + \frac{1}{4\nu^2} + \ldots\right],$$

worin S_0 die normale Entropie bedeutet.

Die „mikroskopische" Entropie der einzelnen Volumenteile ist also bald größer, bald kleiner als der Normalwert bei gleichmäßiger Dichteverteilung; der Mittelwert aber ist kleiner und dabei wesentlich abhängig von der Größe der zur Summierung verwendeten Volumenteile (welche für die Molekülzahl ν maßgebend ist).

§ 4. Vergleichen wir hiermit die Boltzmannsche kinetische Definition der Entropie. Ihr zufolge bedeutet den negativen Wert derselben die Funktion $H = \int f \log f\, du\, dv\, dw$, wo f die Anzahl der Moleküle ist, welche die Geschwindigkeiten u, v, w besitzen.[1]) Wird dieser Ausdruck nach Boltzmanns

1) Z. B. Gastheorie **1.** p. 33. 59. Bei zusammengesetzten Molekülen kommen auch noch die Lage der Bestandteile und die betreffenden Momente in Betracht. **2.** p. 218.

Vorgang für ein größeres Volumen, ohne Rücksicht auf die Veränderlichkeit der Dichte innerhalb der Volumenteile gebildet, somit

$$f = N\sqrt{\left(\frac{h\,m}{\pi}\right)^3} e^{-h\,m\,c^2}$$

gesetzt, so erhält man die „makroskopische“ Entropie; wird jedoch in f die örtliche Variabilität der Dichte berücksichtigt, so muß man setzen:

$$H' = \sum \Delta x \, \Delta y \, \Delta z \int f \log f \, d u \, d v \, d w \,, \tag{7}$$

worin N durch $\nu(1 + \delta)$ zu ersetzen ist, und wobei sich die Summation über sämtliche Raumteile erstreckt. Anstatt diese Operation auszuführen, kann man auch mit dem Wahrscheinlichkeitsfaktor (2) multiplizieren und integrieren, was zu demselben Resultate führt wie (6), nur daß natürlich H an Stelle von $-S$ kommt.

Auch folgende Erwägung führt zu demselben Schlusse:

Die H-Funktion wurde von Boltzmann als Logarithmus der Wahrscheinlichkeit der betreffenden Geschwindigkeitskonstellation erklärt.[1]) Die H'-Funktion hingegen könnte man — mit einer geringen Modifikation — auffassen als Logarithmus der Wahrscheinlichkeit gleichzeitiger Geschwindigkeits- und Dichtigkeitsverteilung. Dieser ist gleich der Summe der Logarithmen dieser zwei Wahrscheinlichkeitsquotienten, und bezüglich der Dichtigkeit läßt sich dann eine ganz analoge Betrachtung anstellen, wie betreffs der Geschwindigkeit (l. c.), welche ebenfalls zu dem Zusatzglied in Formel (6) führt.

§ 5. Die H'-Funktion erreicht also nicht den Minimalwert, welcher einer gleichförmigen Verteilung und der entsprechenden H-Funktion entspricht.

Die Bedeutung dieser „mikroskopischen“ Entropiefunktion liegt nun darin, daß das Gas tatsächlich „von selbst“ eine Arbeit $T[S_0 - S']$ leisten würde, falls man in einer Maschine die einzelnen Volumenteile (von der Größe v) bis zu gleichförmiger Dichte expandieren bez. komprimieren lassen könnte. Ein ähnliches Vergehen gegen den zweiten Hauptsatz würde ein Maxwellscher Dämon begehen, welcher aber in unserem

1) Z. B. Gastheorie **1.** p. 39.

Falle nicht auf Geschwindigkeit, sondern auf Dichtigkeit der Molekülschwärme zu achten hätte. Statt dessen könnte man, wie einst einer meiner Freunde bemerkte, auch ein ideales einseitig wirkendes Ventil verwenden, und wie oben gezeigt wurde, brauchte dasselbe nicht einmal so außerordentlich klein zu sein, um merkliche Dichtigkeitsänderungen zu erzeugen. Allerdings würden zu dessen Wirkung außerdem auch noch die hier nicht näher berührten Geschwindigkeitsunterschiede und zeitliche Unregelmäßigkeiten beitragen.

Diese Überlegungen führen offenbar den Gedanken näher aus, daß der zweite Hauptsatz nur in bezug auf die Unvollkommenheit unserer technischen Mittel definiert ist, ein Gedanke, der übrigens nicht der mechanistischen Theorie eigentümlich ist, sondern ebensowohl bei der Entropie der Strahlungserscheinungen auftritt. Sie haben somit nur gewissermaßen theoretische Bedeutung, als kleiner Beitrag zu Boltzmanns Interpretation der Entropie als eines Wahrscheinlichkeitsbegriffes; im folgenden möchte ich aber zeigen, daß die besprochenen Dichtigkeitsunterschiede in anderer Hinsicht auch, wie ich glaube, einen greifbaren Einfluß haben, nämlich in bezug auf die Zustandsgleichung.

§ 6. Solange wir bei der bisherigen Voraussetzung von verschwindend kleinen Punktmolekülen bleiben, ist natürlich der mittlere Druck gleich jenem wie er bei vollkommen gleichmäßiger Verteilung ausgeübt würde, was auch unmittelbar aus der Virialgleichung folgt, da dann das innere Virial verschwindet.

Die Sache ändert sich jedoch, wenn wir die Moleküle als Kraftzentra auffassen, da dann die Berechnung des inneren Virials die Kenntnis der durchschnittlichen Molekülverteilung (in der Umgebung jedes Moleküls) voraussetzt und im allgemeinen von dieser abhängig ist — weshalb ich auch z. B. die auf Voraussetzung gleichmäßiger Massenverteilung beruhende Weinsteinsche Methode der Virialberechnung[1]) für unrichtig halte.

Zum Zwecke möglichster Allgemeinheit schließen wir uns der Maxwellschen Behandlungsweise des Verteilungsproblems

---

1) Kinetik und Thermodynamik 1. p. 53.

an, indem wir das Gas als ein allgemeines, durch die $\mu = 3\,N$ rechtwinkligen Koordinaten der N Moleküle und durch die entsprechenden Geschwindigkeiten definiertes mechanisches System auffassen.

Die Wahrscheinlichkeit, daß dann — ohne Rücksicht auf die Geschwindigkeiten — die Koordinaten innerhalb des Bereiches $p_1 + d\,p_1\,p_2 + d\,p_2 \ldots p_\mu + d\,p_\mu$ liegen, ist proportional dem Ausdrucke[1]):

$$P \sim (E - U)^{\frac{\mu}{2} - 1}\,d\,p_1\,d\,p_2 \ldots d\,p_\mu\,,$$

wo E die unveränderliche Totalenergie, U die der betreffenden Konstellation zukommende potentielle Energie bedeutet. Da das Produkt je dreier Differentiale mit dem Volumenelement $d\,\omega$, welches dem betreffenden Moleküle als Aufenthaltsort zugewiesen ist, identisch ist, so können wir hierfür auch schreiben:

$$P \sim (E - U)^{\frac{3\,N}{2} - 1}\,d\,\omega_1\,d\,\omega_2 \ldots d\,\omega_N. \tag{8}$$

Der Proportionalitätsfaktor kann aus der Gesamtsumme bestimmt werden.

Nebstbei bemerkt, kann man daraus natürlich sofort wieder Formel (1) gewinnen, indem man $U = 0$ setzt, die ersten n Differentiale über den Raum v, die übrigen über $V - v$ integriert und die Anzahl der Kombinationen berücksichtigt.

Sobald die potentielle Energie U klein ist gegenüber E, geht diese Formel bekanntlich[2]) in den berühmten Boltzmannschen $e^{-h\chi}$-Satz über, welcher von seinem Urheber für den Fall bewiesen wurde, daß die Zahl der momentan in Wechselwirkung stehenden Moleküle klein ist gegenüber der Gesamtzahl, also daß der mittlere Abstand groß ist gegenüber der Wirkungssphäre.[3]) Diese Voraussetzung, welche das Unabhängigkeitsgesetz der Wahrscheinlichkeitsrechnung anzuwenden gestattet, ist mit der eben erwähnten ziemlich gleichbedeutend.

---

1) L. Boltzmann, Gasth. **2.** p. 99 (mit $d\,N_2$ bezeichnet); Lord Rayleigh, Phil. Mag. **49.** p. 112. 1900; J. C. Maxwell, Papers **2.** p. 713. 1879.

2) J. C. Maxwell, l. c.; Lord Rayleigh, Phil. Mag. **49.** p. 115. 1900.

3) L. Boltzmann, Gasth. **2.** p. 106.

Im Gegenfalle wären diese Sätze im allgemeinen nicht identisch; man könnte zwar aus Maxwells Satz eine Exponentialformel erhalten, jedoch von komplizierterer Art: Nennt man φ_m das Potential des ersten Moleküls in bezug auf die $(m-1)$ vorausgehenden,

$$U_m = \sum_{k=1}^{m} \varphi_k$$

das Gesamtpotential der Konfiguration jener m Moleküle, so erhält man durch sukzessive Zerlegung nach Art:

$$\left\{\begin{aligned} (E - U_m)^{\frac{3N}{2}} &= (E - U_{m-1})^{\frac{3N}{2}} \left(1 - \frac{\varphi_m}{E - U_{m-1}}\right)^{\frac{3N}{2}} \\ &= (E - U_{m-1})^{\frac{3N}{2}} e^{-h_m \varphi_m} \end{aligned}\right.$$

den Ausdruck:

$$P \sim e^{-(h_1 \varphi_1 + h_2 \varphi_2 + \ldots h_N \varphi_N)} d\omega_1\, d\omega_2 \ldots d\omega_N, \tag{9}$$

worin die Koeffizienten

$$h_m = \frac{3N}{2(E - U_{m-1})} \text{ von } \frac{3N}{2E} \text{ bis } \frac{3N}{2(E-U)}$$

zunehmen; nur wenn sämtliche h gleich sind, also wenn U im Vergleich zu E verschwindet, geht der Exponent in hU über, d. i. es resultiert der erwähnte Boltzmannsche Satz.

§ 7. Kehren wir nunmehr zum Virialsatze zurück. Der mittlere Wert des inneren Virials wird demnach erhalten, indem man nach Berechnung des Virials $Q = \sum r F(r)$ und des Potentials U als Funktionen der Koordination der N Moleküle den über den betreffenden Raum zu erstreckenden Integralausdruck bildet:

$$\overline{Q} = \frac{\int Q (E-U)^{\frac{3N}{2}-1} d\omega_1\, d\omega_2 \ldots d\omega_N}{\int (E-U)^{\frac{3N}{2}-1} d\omega_1\, d\omega_2 \ldots d\omega_N}. \tag{10}$$

Verhältnismäßig leicht ist die Durchführung der Rechnung in dem erwähnten Spezialfalle einer relativ kleinen Wirkungssphäre (vom Radius σ) der Moleküle, indem der dann an Stelle von

$$(E - U)^{\frac{3N}{2}-1}$$

kommende Ausdruck e^{-hU} in $e^{-hU_{m-1}}e^{-h\varphi_m}$ etc. zerlegt und nach den $d\omega$ integriert wird, wobei zu beachten ist, daß auch Q sich additiv zusammensetzt aus dem Virial ψ_N des N^{ten} Moleküls in bezug auf die anderen, und dem Virial Q_{N-1} der übrigen $N-1$ Moleküle untereinander, ferner dass Virial und Potential nur innerhalb der Wirkungssphären σ von Null verschieden sind.

Mit Rücksicht darauf, daß:

$$(11)\quad \int e^{-h\varphi_m}\,d\omega_m = V-(m-1)\left[\frac{4\pi\sigma^3}{3}-\int\limits_0^\sigma e^{-h\varphi_m}\,4\pi r^2\,dr\right]$$

erhält man so, mit Benutzung der Abkürzungen

$$\frac{4\pi\sigma^3}{3}-4\pi\int\limits_0^\sigma e^{-h\varphi}r^2\,dr=\alpha\qquad 4\pi\int\limits_0^\sigma F(r)\,e^{-h\varphi}r^3\,dr=\beta$$

durch sukzessives Integrieren:

$$\int Q_N\,e^{-hU_N}\,d\omega_N = e^{-hU_{N-1}}\left\{Q_{N-1}[V-(N-1)\alpha]+(N-1)\beta\right\}$$

$$\begin{aligned}\int Q_N\,e^{-hU_N}\,d\omega_N\,d\omega_{N-1} = e^{-hU_{N-2}}\{&Q_{N-2}[V-(N-1)\alpha][V-(N-2)\alpha]\\&+(N-2)[V-(N-1)\alpha]\beta+(N-1)[V-(N-2)\alpha]\beta\}\end{aligned}$$

etc. und nach analoger Berechnung des Nenners:

$$(12)\quad\left\{\begin{aligned}\overline{Q}&=\beta\left\{\frac{N-1}{V-(N-1)\alpha}+\frac{N-2}{V-(N-2)\alpha}+\frac{N-3}{V-(N-3)\alpha}+\cdots\frac{1}{V-\alpha}\right\}\\&=\frac{\beta}{V}\left\{\frac{N^2}{2}+\frac{N^3}{3}\frac{\alpha}{V}+\frac{N^4}{4}\frac{\alpha^2}{V^2}+\cdots\right\},\end{aligned}\right.$$

welche Formel bei der hier vorausgesetzten Beschränkung auf eine kleine Wirkungssphäre bez. ein verdünntes Gas durch Vernachlässigung der höheren Glieder mit der von Boltzmann abgeleiteten und auch von Reinganum benutzten[1]) identisch wird. Insoweit kommen die räumliche Anordnung der Moleküle und die hier besprochenen Dichtigkeitsunterschiede gar nicht in Betracht.

---

1) L. Boltzmann, Gasth. 2. p. 156; M. Reinganum, Wied. Ann. 6. p. 533 1901.

Will man sich nicht mit dieser Annäherung begnügen, so muß man auch die höheren Glieder der Entwickelung berücksichtigen, außerdem aber auch noch bedenken, daß die Ausdrücke $(N-1)\alpha$, $(N-1)\beta$ und analoge zu groß geraten sind, indem die Möglichkeit mehrfachen Durchdringens der Wirkungssphären, also mehrfacher Zusammenstöße in obigen Gleichungen nicht berücksichtigt wurde. Dies gibt zu Betrachtungen Anlaß, wie sie von van der Waals, Boltzmann, Jäger, Lorentz, van Laar u. a. für starre Kugelmoleküle angestellt wurden, und welche zur Ersetzung des $RT/v-b$ in der ursprünglichen Gleichung van der Waals durch eine Reihe

$$\frac{RT}{v}\left[1+\frac{b}{v}+\frac{5}{8}\frac{b^2}{v^2}+\ldots\right]$$

geführt haben.

§ 8. Hierauf wollen wir an dieser Stelle nicht näher eingehen, sondern den Einfluß von Kohäsionskräften mit einer relativ *großen* Wirkungssphäre etwas näher betrachten, was also eine zu § 7 entgegengesetzte Voraussetzung einer großen Wirkungssphäre der Molekularkräfte bedingt und wichtige Anwendungen auf die Gleichung van der Waals zuläßt.

Boltzmann hat nämlich gezeigt, daß die van der Waalssche Behauptung, daß die Kohäsionskräfte sich im Innern überall aufheben und nur einen konstanten „inneren Druck“ $a\varrho^2$ erzeugen, welcher so berechnet wird, als ob die Masse homogen verteilt wäre, nur bei Voraussetzung einer im Vergleich zu den mittleren Abständen großen Wirkungssphäre gerechtfertigt ist. Es scheint mir nun, daß die Gültigkeit dieser Methode noch etwas mehr eingeschränkt werden muß, nämlich auf den Fall, daß die Anziehungssphäre groß ist im Vergleich zum Raume, innerhalb dessen noch merkliche Dichtigkeitsunterschiede vorkommen, und dies möchte ich im folgenden näher begründen.

Nehmen wir z. B. eine innerhalb des Radius R gleichmäßig anziehende Molekularkraft c an (außerhalb desselben verschwindend klein) und denken wir uns den Raum in lauter Zellen von der ungefähren Größe dieser Anziehungssphären

$$v=\frac{4\pi R^3}{3}$$

zerteilt.

Falls auf jede Zelle eine große Anzahl von Molekülen

entfällt, mag man immerhin annehmen, daß in erster Annäherung die zufällige Gruppierung derselben im Innern ohne Belang ist, und kann den Wert des Virials angenähert so berechnen, als ob jede Zelle zwar eine gewisse Abweichung von der Durchschnittszahl aufweisen würde, aber im Innern homogen wäre. Der betreffende Beitrag zum Gesamtvirial wird offenbar die Form haben

$$A n^2 + \frac{B}{\mu} \Sigma n n',$$

wo n die Molekülzahl der betreffenden Zelle, n' je einer anstoßenden Nachbarzelle (deren Anzahl μ) bedeutet und A, B Konstanten sind, die von R und c abhängen. Machen wir weiter die für Homogenität günstigste Annahme, daß unter den μ (gleich zwölf) Nachbarzellen ungefähr gleich viele mit negativem wie positivem Überschuß über die Normalzahl ν vorhanden sind, so daß

$$\frac{1}{\mu} \Sigma n n' = n \nu = \nu^2 (1 + \delta)$$

gesetzt werden kann, so ist doch der aus der Zellenteilung resultierende mittlere Wert des Virials

$$\overline{Q} = \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} [A n^2 + B n \nu] e^{-\frac{\nu \delta^2}{2}} d\delta = [A + B] \nu^2 + A \nu \tag{13}$$

größer als der unter Voraussetzung der Homogenität berechnete Wert $[A + B] \nu^2$. Somit käme zum Drucke $a \varrho^2$ noch ein Korrektionsglied $+ a' \varrho$.

§ 9. Nun ist aber noch zu bedenken, daß die hierbei benutzte Formel (2) hier zu kleine Werte geben muß, da infolge der Anziehungskräfte die Neigung zur „Schwarmbildung“ wachsen muß. Es handelt sich also vorerst darum, den bei Existenz von derartigen Kohäsionskräften an Stelle von (1) und (2) zu setzenden Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit zu finden, daß n Moleküle sich in einem Raume v befinden, welchem normalmäßig bloß die Anzahl ν zufallen sollte. Dabei dürfen wir in Formel (8) nicht mehr U als klein gegenüber E annehmen, doch können wir dafür die Voraussetzung einführen, daß sich das Potential U niemals weit vom Normalwerte U_0 entfernt, den es bei gleichförmiger Verteilung besitzen würde. Bei der

Integration von (10) über alle möglichen Werte sind allerdings auch solche Konstellationen inbegriffen, wo z. B. sämtliche Moleküle sich in einer Hälfte von v befinden, die andere ganz leer ist, wobei also U eine erhebliche Änderung erfährt, aber die Anzahl solcher Fälle extremer Verdichtung ist so verschwindend gering, daß wir sie hier nicht zu berücksichtigen brauchen.

Somit setzen wir U gleich dem Normalwert U_0, vermehrt um eine kleine Größe δU und entwickeln, indem wir die Abkürzung

$$\frac{3N}{2(E-U_0)} = h$$

benutzen:

$$(14)\begin{cases} [E - U_0 - \delta U]^{\frac{3N}{2}} = [E - U_0]^{\frac{3N}{2}} \left[1 - \frac{2h}{3N}\delta U\right]^{\frac{3N}{2}} \\ \qquad = e^{-h\delta U}(E - U_0)^{\frac{3N}{2}}. \end{cases}$$

Daraus erhalten wir durch Integration, ähnlich wie an der angeführten Stelle (p. 632), als Wahrscheinlichkeit des gleichzeitigen Vorkommens von n Molekülen innerhalb v, $(N-n)$ innerhalb $(V-v)$ einen dem Ausdruck

$$W \sim e^{-\frac{v\delta^2}{2} - h\delta U}$$

proportionalen Wert.

Um δU zu berechnen, gehen wir von einer im ganzen Raume V gleichmäßigen Verteilung aus und denken uns dann sukzessive einzelne Moleküle aus dem großen Raume $V-v$ in die Wirkungssphäre v hinein versetzt. Die Abnahme — da die Kräfte anziehende sind — des Potentials des gesamten Systems ist bei gleichmäßiger Verteilung innerhalb v und innerhalb $V-v$ offenbar gleich dem gegenseitigen Potentiale der in v überschüssigen Moleküle, also wenn wir die von R und c abhängige Konstante C (von der gleichen Dimension wie A) einführen:

$$\delta U = -C(n-v)^2 = -Cv^2\delta^2.$$

Somit ist die Wahrscheinlichkeit einer gleichförmigen Verdichtung δ innerhalb v:

$$(15) \qquad W = \sqrt{\frac{v - 2hCv^2}{2\pi}}\, e^{-\frac{v - 2hCv^2}{2}\delta^2}\, d\delta\,,$$

die ähnlich wie vorher in (13) zu berechnende Vermehrung des Virials beträgt nun $v A/(1 - 2 h C v)$, so daß nunmehr der innere Druck zu ersetzen wäre durch:

$$(16) \qquad a \varrho^2 \left[1 + \frac{b'}{\varrho - \frac{\gamma \varrho^2}{T}} \right].$$

Bemerkenswert ist hierbei folgendes: Die assoziierende Neigung zur Schwarmbildung ist offenbar vermehrt, da der Exponent in (15) gegen jenen in (2) verringert ist; wird nun die Dichte (gegeben durch v) so groß, oder die Temperatur, welche der Größe h verkehrt proportional ist, so niedrig, daß der Exponent von (15) positiv wird, so muß eine Diskontinuität eintreten, denn die Verdichtungen werden dann je größer desto wahrscheinlicher (während zugleich der Proportionalitätsfaktor unbestimmt wird). Das heißt: die Grenze der Stabilität in bezug auf zufällige Dichteänderungen ist überschritten, und die Relation zwischen Volumen und Kondensationstemperatur wäre in diesem einfachen Falle durch eine gleichseitige Hyperbel gegeben.[1]) Formel (16) zeigt auch bei Einsetzen von A, B, C, daß wie vorher erwähnt, „caeteris paribus“, nämlich bei gleichem Werte des Hauptfaktors des inneren Druckes $(A + B) v^2$ die hier besprochenen Erscheinungen desto weniger hervortreten und die van der Waalssche Berechnungsart desto eher gerechtfertigt ist, je größer v, also je größer die Wirkungssphäre ist.

§ 10. Überlegen wir schließlich noch, inwiefern die räumliche Ausdehnung der Moleküle diese Schlüsse modifizieren müßte.

Den Ausdruck (8) transformieren wir in diesem Falle, indem wir von U sukzessive für jedes Molekül k das zugehörige bei direkter Berührung zweier Moleküle wirksame Abstoßungspotential φ_k abspalten und den Rest, welcher noch das betreffende Anziehungspotential enthält, ebenso wie vorher, als von der speziellen Lage des Moleküls innerhalb des Raumes v bez. $(V - v)$ unabhängig betrachten. Nun integrieren wir die n ersten Raumdifferentiale über den kleinen Raum v, die

1) Dies ist übrigens nur eine untere Grenze der Kondensationstemperatur, es bleibt noch zu untersuchen, ob man nicht für eine andere, inhomogene, Verteilungsart schon früher zu einem Grenzwerte gelangt.

übrigen $(N - n)$ über den beliebig großen Raum $V - v$, nach dem Schema:

$$\int (E - U_k)^{\frac{\mu}{2}} d\,\omega_k = (E - U_{k-1})^{\frac{\mu}{2}} \int e^{-h\,\varphi_k}\,d\,\omega_k$$

$$= (E - U_{k-1})^{\frac{\mu}{2}} \left[v - (k-1)\,\alpha + \frac{17}{64}(k-1)^2 \frac{\alpha^2}{v} \right],$$

wobei das letzte Glied in der Klammer die vom Zusammentreffen dreier Moleküle herrührende Korrektur darstellt.[1]) Schließlich erhalten wir $(E - U_0)^{\mu/2}$ als Faktor, welcher nur mehr die Anziehungspotentiale enthält und bezüglich dessen dieselbe Überlegung Anwendung findet wie in § 9.

So wird die endgültige Wahrscheinlichkeitsformel gegeben sein durch:

$$W \sim e^{-\frac{\nu\,\delta^2}{2} - h\,\delta\,U} \prod_{k=0}^{n-1} \left[v - \alpha\,k + \frac{17}{64} \frac{\alpha^2\,k^2}{v} \right] \prod_{k=0}^{N-n-1} \left[V - v - \alpha\,k + \frac{17}{64} \frac{\alpha^2\,k^2}{V - v} \right]. \tag{17}$$

Wenn wir hiervon den Logarithmus nehmen, die Produkte in Summen auflösen und nach Potenzen von α entwickeln, dabei noch bedenken, daß Summanden, welche nur das konstante N enthalten, einflußlos sind und fortgelassen werden können, so können wir diesen Ausdruck in die Form bringen:

$$W \sim e^{-\frac{\nu\,\delta^2}{2} \left[1 + \frac{\alpha\,\nu}{v} + \frac{15}{32} \frac{\alpha^2\,\nu^2}{v^2} - 2\,h\,C\,\nu \right]} d\,\delta. \tag{18}$$

Die Abstoßungskräfte haben also, wie zu erwarten war, einen den Anziehungskräften entgegengesetzten, nämlich vermindernden Einfluß auf die Assoziationsbestrebungen der Moleküle.

Sonst bleiben dieselben Überlegungen wie bei (13) und (16) anwendbar, nur in qantitativ veränderter Form: das Glied $a\,\varrho^2$ ist nunmehr zu ersetzen durch einen Ausdruck von der Form:

$$a\,\varrho^2 \left[1 + \frac{b'}{\varrho + \varepsilon\,\varrho^2 + \zeta\,\varrho^3 - \gamma\,\frac{\varrho^2}{T}} \right] \tag{19}$$

---

1) Siehe diesbezüglich eine analoge Rechnung Boltzmanns Gasth. **2.** p. 167. 173.

und die Kondensation bei Überschreitung der Stabilitätsgrenze wird nicht wie vorher, zu unendlicher Verdichtung, sondern nur zu einer bestimmten Grenze fortschreiten.[1]) Außerdem ist aber noch zu bemerken, daß auch die höhere Potenzen von b enthaltenden Glieder der Zustandsgleichung modifiziert werden, doch schließen wir, ebenso wie vorher, diesen Teil der Untersuchung aus.

§ 11.[2]) In den letzten Abschnitten §§ 8—10, welche ja nur eine vorläufige Orientierung über die Wirkung der „Schwarmbildung" von Molekülen bezwecken, haben wir uns allerdings von Strenge in der Durchführung ziemlich weit entfernt, aber es scheinen mir diese Überlegungen dennoch die Notwendigkeit einer derartigen Korrektion des Gliedes $a\varrho^2$ eventuell auch der b-Glieder, darzutun.

Es erübrigt aber noch eine Schätzung, inwieweit diese Erscheinungen bei den wirklichen Gasen von Einfluß sind. Dies ist allerdings dadurch sehr erschwert, daß wir noch keine verläßlichen Daten über die Wirkungsweite der Molekularkräfte besitzen. Eine Übereinstimmung ist schon deshalb nicht zu erwarten, da verschiedene Beobachter diesen terminus in verschiedener Weise interpretieren. Doch müssen wir wohl als oberste zulässige Grenze den Wert $5 . 10^{-6}$ cm annehmen, welchen Plateau und Sohnke gefunden haben, ebenso Quincke, dessen Methode der hier verwendeten Bedeutung des Begriffes Wirkungssphäre vielleicht am besten entspricht. Drude, Reinold und Rücker nehmen aber noch unter ein Fünftel jenes Wertes liegende Zahlen an. Im ersten Falle könnte man bei Gasen diesen Bereich vielleicht noch als groß gegenüber den mittleren Abständen ($\frac{1}{4} . 10^{-6}$) gelten lassen, aber durchaus nicht als groß gegenüber dem Bereiche von merklichen Dichtigkeitsunterschieden; desto mehr gilt dies von der zweiten Schätzung.

---

1) Während M. Reinganums Gleichung (l. c.) für extrem kleinen Bereich der Anziehungskräfte gilt.

2) Nach Beendigung des Manuskriptes wurde ich auf eine interessante Arbeit von H. Burbury, Phil. Mag. **2.** p. 403. 1901 aufmerksam, mit welcher die Ausführungen der §§ 6—11 manche Berührungspunkte aufweisen — freilich nebstbei auch erhebliche Divergenzen. Eine eingehende Besprechung würde hier zu weit führen.

Aus alledem resultiert, daß die van der Waalssche Gleichung nur für den Fall extrem großer Wirkungssphären gültig ist, und daß im allgemeinen bei Ableitung der Zustandsgleichung die assoziierende Schwarmbildung der Moleküle in Rechnung zu ziehen ist, welche bei den wirklichen Gasen merkliche Korrektionen jenes Gliedes ergeben dürfte.

Auch glaube ich, daß die damit zusammenhängenden Stabilitätsbetrachtungen eine Lücke der üblichen van der Waalsschen Überlegungen ausfüllen dürften, in welchen die Tatsache, daß nicht alle Zustände der van der Waalsschen Gleichung möglich sind, und daß es Grenzen für Unterkühlung und Überhitzung geben muß, gar nicht zum Ausdrucke gelangt.

Lemberg, Juli 1903.

(Eingegangen 28. September 1903.)
